

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2003-508578  
(P2003-508578A)

(43) 公表日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 290/00		C 0 8 F 290/00	4 H 0 0 6
C 0 7 C 69/54		C 0 7 C 69/54	Z 4 J 0 0 4
C 0 9 J 4/00		C 0 9 J 4/00	4 J 0 2 7
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
175/14		175/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-520795(P2001-520795)  
(86) (22) 出願日 平成12年8月24日(2000.8.24)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年2月26日(2002.2.26)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 2 3 2 2 5  
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 1 6 2 4 4  
(87) 国際公開日 平成13年3月8日(2001.3.8)  
(31) 優先権主張番号 6 0 / 1 5 1 , 0 3 9  
(32) 優先日 平成11年8月27日(1999.8.27)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 9 6 , 9 0 7  
(32) 優先日 平成11年9月15日(1999.9.15)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 コグニス コーポレーション  
アメリカ合衆国, ペンシルバニア州  
19406, ガルフ ミルズ, スイート 200,  
2500 ルネサンス ブルーバード  
(72) 発明者 ヴァーレマン, ユルリケ  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州  
02368, ランドルフ, 13 リバティー プ  
レイス  
(72) 発明者 チェン, ニン  
アメリカ合衆国, ペンシルヴァニア州  
18929, ジェイミソン, 2020 カーメル  
ドライブ  
(74) 代理人 弁理士 小野 由己男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧接着剤製造用エネルギー線硬化型組成物

(57) 【要約】

接着剤のタックを損なうことなく剥離強度を高める不飽和オリゴマー樹脂及び接着プロモーターを含有する感圧接着剤製造用エネルギー硬化型ポリマー形成組成物。本組成物はさらに粘着付与剤及び他の各種付加的成分として例えば光開始剤、鎖長伸展剤、反応性希釈剤等を含む。

(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 不飽和オリゴマー樹脂と

b) 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)-\text{COO}-\text{R}2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}3\text{R}4-\text{CR}5\text{R}6(-\text{CR}7\text{R}8)_n-\text{COOH}$ 

で示される化合物からなるエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物で、式中 R 1 は水素原子又はメチル基、R 2 は炭素原子数 2 から約 6 を有する置換又は非置換アルキレン基、R 3、R 4、R 5、R 6、R 7、R 8 はそれぞれ水素原子、その他前記の基からなる群から選択され、R 3、R 4 は炭素原子数 1 から約 20 からなる直鎖又は分枝鎖の飽和或いは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は環状多価脂肪族基からなり、また前提として少なくとも R 3、R 4、R 5、R 6、R 7、R 8 の基の一つは水素原子以外であり、かつ n は 0 又は 1 である。

## 【請求項 2】

R 1 がメチル基であることを特徴とする請求項 1 の組成物。

## 【請求項 3】

R 2 が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  であることを特徴とする請求項 1 の組成物。

## 【請求項 4】

R 2 が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  であることを特徴とする請求項 1 の組成物。

## 【請求項 5】

R 3、R 4、R 5、R 6、R 7、R 8 の一つが  $-\text{C}_8\text{H}_{15}$  であることを特徴とする請求項 1 の組成物。

## 【請求項 6】

R 1 が水素原子、R 2 が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  であることを特徴とする請求項 5 の組成物。

## 【請求項 7】

R 1 が水素原子、R 2 が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  であることを特徴とする請求項 5 の組成物。

## 【請求項 8】

R 1 がメチル基、R 2 が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  であることを特徴とする請求項 5 の組

(3)

成物。

【請求項 9】

R 1 がメチル基、R 2 が $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ であることを特徴とする請求項 5 の組成物。

【請求項 10】

R 3、R 4、R 5、R 6、R 7、R 8 の一つが $-\text{C}_{12}\text{H}_{23}-$ であることを特徴とする請求項 1 の組成物。

【請求項 11】

R 1 が水素原子、R 2 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であることを特徴とする請求項 10 の組成物。

【請求項 12】

R 1 が水素原子、R 2 が $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ であることを特徴とする請求項 10 の組成物。

【請求項 13】

R 1 がメチル基、R 2 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であることを特徴とする請求項 10 の組成物。

【請求項 14】

R 1 がメチル基、R 2 が $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ であることを特徴とする請求項 10 の組成物。

【請求項 15】

オリゴマー樹脂がニ官能性芳香族ウレタンアクリレートであることを特徴とする請求項 1 の組成物。

【請求項 16】

さらに粘着付与剤を含むことを特徴とする請求項 1 の組成物。

【請求項 17】

粘着付与剤が天然テルペン類、合成テルペン類、フェノール型テルペン類、トール油、ガムロジン、ウッドロジン、ロジンのグリセロールエステル、ロジンのペンタエリスリトールエステル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリ（*t*-ブチルスチレン）からなる群から選択される化合物であることを特徴とする請求項 16

(4)

の組成物。

【請求項 18】

粘着付与剤が炭化水素原子樹脂であることを特徴とする請求項 16 の組成物。

【請求項 19】

さらに重合開始剤を含むことを特徴とする請求項 1 の組成物。

【請求項 20】

重合開始剤が 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノ-プロパノニル)-9-ブチル-カルバゾール、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチルベンゼンメタアナミニウムクロリド、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル 4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-n-ブトキシエチル 4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートそしてそれらの化合物からなる群から選択される光開始剤であることを特徴とする請求項 19 の組成物。

【請求項 21】

重合開始剤が 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン及び 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オンからなる群から選択される光開始剤であることを特徴とする請求項 19 の組成物。

【請求項 22】

(5)

請求項1の組成物をポリマー硬化可能量のポリマー硬化照射を行うことにより形成される感圧接着剤。

【請求項23】

ポリマー硬化照射が紫外線照射であることを特徴とする請求項22の感圧接着剤。

【請求項24】

基材と前記基材に付着している請求項22の感圧接着剤からなる接着可能品。

【請求項25】

前記基材が紙、ポリマーフィルム、金属、セラミック、ガラス、木からなる群から選択される物質からなることを特徴とする請求項24の接着可能品。

【請求項26】

接着可能品の剥離強度が少なくとも約1,370 g/inであることを特徴とする請求項24の接着可能品。

【請求項27】

一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COO}-\text{R}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{CR}_5\text{R}_6(-\text{CR}_7\text{H}_8)_n-\text{COOH}$ で示される化合物で、  
式中R1は水素原子又はメチル基、R2は炭素原子数2から約6を有する置換又は非置換アルキレン基、R3、R4、R5、R6、R7、R8はそれぞれ水素原子、その他前記の基からなる群から選択され、R3、R4は炭素原子数1から約20からなる直鎖又は分枝鎖の飽和或いは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は環状多価脂肪族基からなり、また前提として少なくともR3、R4、R5、R6、R7、R8の基の一つは水素原子以外であり、かつnは0又は1である。

【請求項28】

R1がメチル基であることを特徴とする請求項27の化合物。

【請求項29】

R2が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であることを特徴とする請求項27の化合物。

【請求項30】

R2が $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ であることを特徴とする請求項27の化合物。

【請求項31】

(6)

$n = 0$  及び  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  または  $R_8$  の一つが  $-C_8H_{15}$  であることを特徴とする請求項 27 の化合物。

【請求項 32】

$R_1$  が水素原子、 $R_2$  が  $-CH_2CH_2-$  であることを特徴とする請求項 31 の化合物。

【請求項 33】

$R_1$  が水素原子、 $R_2$  が  $-CH_2C(CH_3)H-$  であることを特徴とする請求項 31 の化合物。

【請求項 34】

$R_1$  がメチル基、 $R_2$  が  $-CH_2CH_2-$  であることを特徴とする請求項 31 の化合物。

【請求項 35】

$R_1$  がメチル基、 $R_2$  が  $-CH_2C(CH_3)H-$  であることを特徴とする請求項 31 の化合物。

【請求項 36】

$n = 0$  及び  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、または  $R_6$  の一つが  $-C_{12}H_{23}$  であることを特徴とする請求項 27 の化合物。

【請求項 37】

$R_1$  が水素原子、 $R_2$  が  $-CH_2CH_2-$  であることを特徴とする請求項 36 の化合物。

【請求項 38】

$R_1$  が水素原子、 $R_2$  が  $-CH_2C(CH_3)H-$  であることを特徴とする請求項 36 の化合物。

【請求項 39】

$R_1$  がメチル基、 $R_2$  が  $-CH_2CH_2-$  であることを特徴とする請求項 36 の化合物。

【請求項 40】

$R_1$  がメチル基、 $R_2$  が  $-CH_2C(CH_3)H-$  であることを特徴とする請求項 36 の化合物。

(7)

**【発明の詳細な説明】****発明の背景****1. 発明の分野**

本発明は接着剤、特にエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物に由来する感圧接着剤に関する。

**【0001】****2. 関連技術の背景**

感圧接着剤は広く用いられている。感圧接着剤（“PSA”）とは乾燥状態では常温で強力かつ永久的な粘性を示し、多種多様な表面に手又は指圧による圧着のみで強固に接着するものを言う。PSAは熱又は溶剤で活性化させる必要もなく、十分な凝集力と弾性を保持し被着面から剥がしても粘着剤を残さない。PSAは一般的に接着テープや接着ラベルに用いられる。典型的な接着テープは基材すなわちPSAが塗布されている支持体を含む。通常プライマーは支持体表面を処理しPSAをより強固に固着するために用いられる。たとえば接着テープが巻かれた形態で保存されたとしても、支持体の粘着面の裏側には通常シリコンなどの剥離剤が施されテープが巻き解けるようにしてある。

**【0002】**

PSAには様々な種類があり、粘着が付与された天然または合成ゴム、エチレンビニルアセテートコポリマー、アクリル樹脂、ビニルアセテートコポリマー、シリコン、ビニルアルキルエーテル類重合体などから製造される。

ホットメルト型PSAは一般的にPSAが液状になるまで十分熱してから基材に塗布する。

**【0003】**

液型PSAの場合は、通常溶剤に溶かして液状としてから基材に塗布する。溶剤はその後蒸発しPSA被膜ができる。

PSA製造用エネルギー線硬化型組成物は、通常不飽和モノマーやオリゴマー、特にアクリレート型化合物を含む。又このような組成物は一般に紫外線（UV）等の照射に反応して重合を開始する光開始剤を含み、液状プレポリマーとして基材に塗布された後重合してPSA層を形成する。

(8)

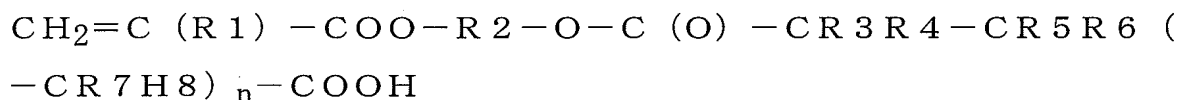
## 【0004】

P S A の特性は組成物の成分の種類および／または組成割合を変えることによって調整できるが、P S A の特性を一つを改良させることが、他方で有害な変化につながることも珍しくない。例えばP S A の剥離強度を増加させるためには軟化点の高い粘着付与剤を使用したり、ジ或いはマルチー官能性オリゴマー樹脂成分を増加させるが、いずれの場合においてもP S A のタックは減少する。求められているのは剥離強度を増加させながらもタックに悪影響を与えない方法である。

## 【0005】

## 要旨

本明細書記載のエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物は、不飽和オリゴマー樹脂と下式で表される化合物を含む。



式中R 1 は水素原子又はメチル基、R 2 は炭素原子数2から約6を有する置換又は非置換アルキレン基であり、R 3、R 4、R 5、R 6、R 7、R 8はそれぞれ水素原子とその他前述の基からなる群から選択される。R 3、R 4は炭素原子数1から約20からなる直鎖又は分枝鎖の飽和或いは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は環状多価脂肪族基からなり、また前提として少なくともR 3、R 4、R 5、R 6、R 7、R 8の基の一つは水素原子以外であり、かつnは0或いは1である。

## 【0006】

本明細書記載の組成物に由来する感圧接着剤は剥離強度とタックが向上した。

## 【0007】

## 【好ましい実施形態の詳細な説明】

以下に記述する全内容は実施例と実施例によって示されるものを除き用語「約」によって変形され得ると理解される。

本発明のエネルギー線硬化型P S A組成物は不飽和オリゴマー樹脂と以下に詳述する新規な接着プロモーターを含む。また本P S A組成物は有益に粘着付与剤



(9)

、鎖長伸展剤および／または反応性希釈剤を含みかつ任意に重合開始剤や酸化防止剤を含み得る。さらに可塑剤、充填剤、着色料、繊維、ガラス、重合粒子、電気や熱伝導粒子など種々の添加物やその他従来公知の材料もP S A組成物に加えることができる。

## 【0008】

エネルギー線硬化型P S A組成物の一般的な成分率を表1に示す。

## 【0009】

【表1】

(重量%)

成 分	大まかな数値	好ましい数値
オリゴマー樹脂	10%～70%	30～40%
鎖長伸展剤	0～50%	20～30%
反応性希釈剤	0～50%	2～10%
粘着付与剤	5～50%	10～30%
接着プロモーター	0～50%	2～10%
重合開始剤	0.1～20%	3～10%
酸化防止剤	0～5%	0.5～2%
重合安定剤	0.01～1%	0.05～0.2%

個々の成分についてさらに具体的に述べる。本エネルギー線硬化型P S A組成物に使用するオリゴマーは溶剤未添加時には常温液状であり、また少なくとも一個の不飽和二重結合を分子鎖末端か側鎖に持つ。

## 【0010】

これらの液状オリゴマーは以下のような各種方法によって合成できる。

(1) ジオールと二塩基酸、または数平均分子量約500 g/molから約40,000 g/molのジエステルを従来の溶液重合に従って適当な有機溶剤に反応させた後、得られたポリエステルのヒドロキシル基を重合阻害剤や触媒の存在下、アクリル酸或いはメタクリル酸と反応させ、オレフィンの不飽和結合を樹脂に導入する縮合重合法

(2) ジアミンと二塩基酸、または数平均分子量約500 g/molから約4

(10)

0, 000 g/mol のジエステルを反応させた後、得られたポリアミドのヒドロキシル基を重合阻害剤や触媒の存在下、アクリル或いはメタクリル酸と反応させ、オレフィンの不飽和結合を樹脂に導入する縮合重合法。

**【0011】**

(3) ジオールと数平均分子量約 500 g/mol から約 40, 000 g/mol のジイソシアナートを反応させた後、得られた化合物（半ウレタン）をヒドロキシル基末端のアクリル分子と反応させ、オレフィンの不飽和結合を樹脂に導入する縮合重合法。

(4) ポリエーテルを数平均分子量約 500 g/mol から約 40, 000 g/mol の過度のイソシアナート官能基を持つジイソシアナートと反応させた後、得られた化合物（半ウレタン）を重合阻害剤や触媒の存在下でヒドロキシル基末端のアクリル分子と反応させオレフィンの不飽和結合を樹脂に導入する縮合重合法。

**【0012】**

(5) ジオールと二塩基酸または、過度の官能基と数平均分子量約 500 g/mol から約 40, 000 g/mol を持つジエステルを反応させた後、得られた化合物とエポキシ基を有する不飽和モノマーを重合阻害剤や触媒の存在下で反応させオレフィンの不飽和結合を樹脂に導入する縮合重合法。

(6) ヒドロキシル基末端のポリエーテルとジイソシアナート、ジオールまたは数平均分子量約 500 g/mol から約 40, 000 g/mol のジカルボン酸と反応させた後、得られたエポキシ官能性化合物を重合阻害剤や触媒の存在下でカルボン酸未結合ビニルモノマーと反応させオレフィンの不飽和結合を樹脂に導入する縮合重合法。

**【0013】**

上記のポリエステル化合物はネオペンタンジオール、ヘキサメチレンジオール、シクロヘキサレンジオール、フタル酸、アジピン酸等の線状、分枝状或いは環状脂肪族又はアリのジオール類或いは二塩基酸類から製造する。ジイソシアナート化合物とは例えばトリレンジイソシアナート、イソフロレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等である。

(11)

## 【0014】

ヒドロキシル基末端のアクリル分子とは、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートである。カルボキシル官能性アクリルモノマーとは例えばアクリル酸、メタクリル酸などである。

使用するアクリル酸エステル化合物の例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどがある。このようなアクリル酸エステル化合物はオリゴマーの主鎖に5重量%あるいはそれ以上存在するのが好ましい。

## 【0015】

カルボキシル基を有するモノマーとしては例えばアクリル酸、メタクリル酸がある。エポキシ基を有するモノマーとはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等である。ヒドロキシル基を有するモノマーとは2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等である。さらにアミノ基を有するモノマーには、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートがある。

## 【0016】

PSA組成物の使用に適当なオリゴマーとしては、ナラヤン (N a r a y a n) 等による米国特許No. 5, 912, 381に記述され、その全内容を本明細書に引用するラクトン-アクリル酸付加物とポリカルボン酸の多価無水物を反応させる方法にて製造することができる。好ましいオリゴマーはウレタンアクリレートオリゴマー類である。PSA組成物の使用に特に好ましいオリゴマー樹脂は重量平均分子量約8,500から約30,000の二官能性芳香族ウレタンアクリレートで、殊に16,000から18,000のものが望ましく、ヘンケル(

(12)

Henkel) 社から商品名 RCC13-572 で出ている。

**【0017】**

本明細書中、粘着付与剤とは接着性組成物にタックを付与する役目を持つ物質全てである。タックとは ASTM D-1878-61T の定義によれば、他の表面に接触した瞬間にしっかりとした結合を形成する物質の特性のことをいう。一般的に粘着付与剤はエネルギー線硬化型 PSA 組成物の 0～約 50 重量%、殊に約 10～30 重量%の濃度範囲で有効に働く。

**【0018】**

本発明組成物で使用される粘着付与剤には天然や合成テルペン類、フェノール型テルペン類、トール油、ガムロジン、ウッドロジン、ポリビニルシクロヘキサンやポリ (タープチルスチレン) などの炭化水素樹脂類、ロジンのグリセロールエステル類やロジンのペンタエリスリトールエステル類などのロジンエステル類がある。PSA 組成物への使用に適当な粘着付与剤としてはノーソレーン (Norsolene) 炭化水素樹脂が市販されている。

**【0019】**

鎖長伸展剤もオリゴマーの鎖長を伸ばす目的で PSA 組成物に使用し得る。鎖長伸展剤は架橋点間に線状構造を構築する。本発明の PSA 組成物への使用に好ましい鎖長伸展剤としては、ノニルフェノールエトキシレートモノアクリレート (ヘンケル社より商品名 PH4003)、2-フェノキシエチルアクリレート (ヘンケル社より商品名 PH4035)、フェノールエトキシレートモノアクリレート (ヘンケル社より商品名 PH4039)、プロポキシ化ノニルフェノールアクリレート (ヘンケル社より商品名 RCC12-960) がある。

**【0020】**

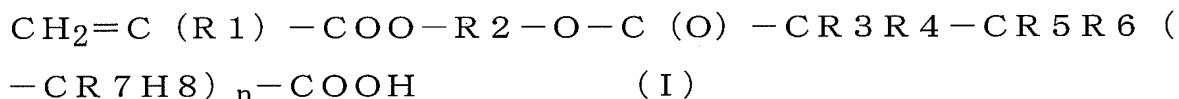
さらに反応性希釈剤も本 PSA 組成物の粘度を下げ、常温での基材への塗工を促進するために使用し得る。反応性希釈剤には多種のフリーラジカル重合が可能なモノマー類例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、アクリル、n-ヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、テトラヒドロフルフリ

(13)

ル(メタ)アクリレート、2(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレートなどのモノアクリレート類やメタクリレート類、さらに以下双方共に本明細書に参考として引用する米国特許No. 4, 652, 274記載のアクリレート化モノマーの共重合可能混合物類、米国特許No. 4, 642, 126記載のアクリレート化オリゴマー類などがある。好ましい反応性希釈剤とはモノメトキシトリプロピレングリコールモノアクリレートでヘンケル社より商品名フォトマー(Photomer)(登録商標)8061で出ている。またヘンケル社製商品名RCC12-967の反応性アミン/トリプロピレングリコールジアクリレート付加物も有用である。

## 【0021】

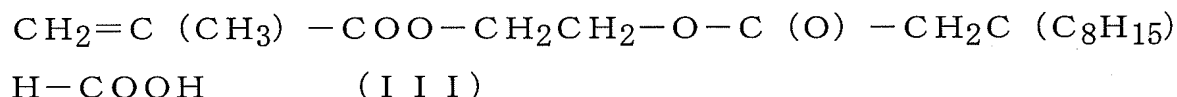
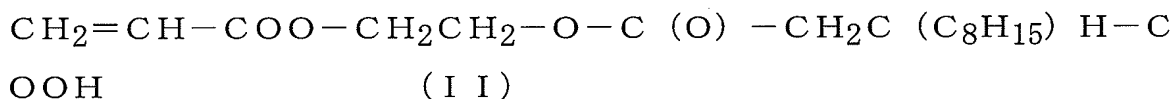
本発明のPSA組成物は下式で表される化合物からなる新規な接着プロモーターも含む。



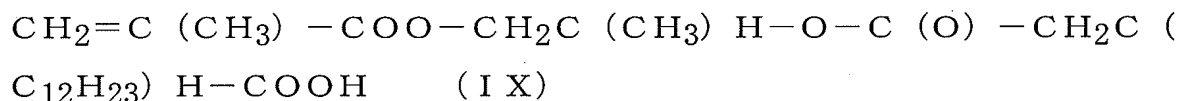
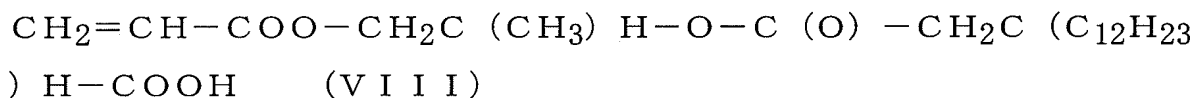
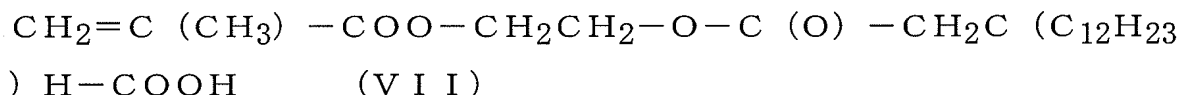
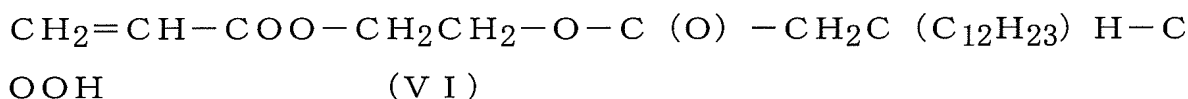
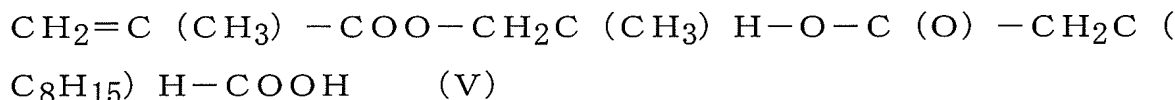
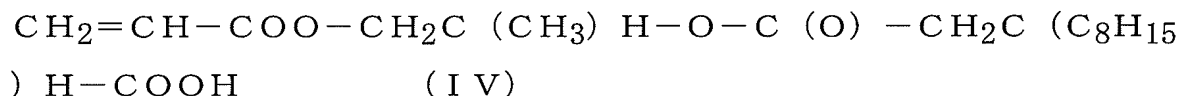
式中R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>2</sub>は炭素原子数2から約6を有する置換又は非置換アルキレン基、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>はそれぞれに水素原子と炭素原子数1から約20からなる直鎖又は分枝鎖の飽和或いは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は環状多価脂肪族基からなる群から選択される。また好ましい実施形態としては、少なくともR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>の基の一つは不飽和脂肪族である。適当な置換基の例としてはオクタニルやドセニルが特に好ましい。

## 【0022】

適当な接着プロモーターとしては例えば以下の一般式で表される化合物がある。



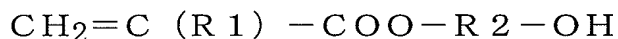
(14)



最も好ましい接着プロモーターはブタン二酸のオクテニルモノ {1-メチル-2-[(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]-1-メチルエチル} エステル (上記化合物V)、ブタン二酸のドデセニルモノ {1-メチル-2-[(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]-1-メチルエチル} エステル (上記化合物IX)、ブタン二酸のオクテニルモノ {2-[(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチル} エステル (上記化合物III)、ブタン二酸のドデセニルモノ {2-[(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチル} エステル (上記化合物VII) である。

### 【0023】

本発明の接着プロモーターは通常の方法で (メタ) アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルを置換無水コハク酸、置換グルタル無水物などのようなアルキル、アルケニル、アルキニル置換の環状無水物と反応させて合成することができる。このような (メタ) アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルを下式に表す。



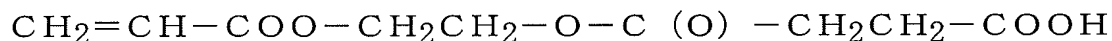
式中R1は水素原子又はメチル基でありR2は炭素原子数2から約6を有する置換又は非置換アルキレン基である。好ましい非置換アルキレン基には-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-や-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等がある。適当なメチル置換アルキレン基とは-

(15)

CH<sub>2</sub>C (CH<sub>3</sub>) H-、適当なヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートエステルにはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートがあり、適当なアルキル、アルケニルそしてアルキニル置換無水物については従来公知であり市販もされている。

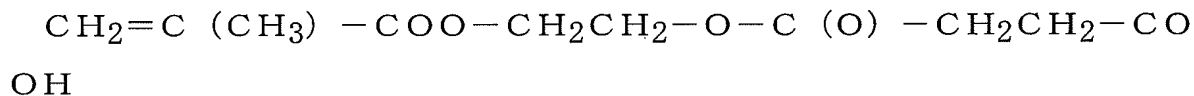
## 【0024】

本発明の接着プロモーターは剥離強度とタックの双方を大幅に改善する。下表2に上式Iに合致する接着プロモーターを含む組成物から調製したPSAと、対する接着プロモーターが含まれていないか或いは含まれていてもR3又はR4の脂肪族基を欠く接着プロモーターを含むPSAの比較を示す。表2中、化合物Aは下式で示され



化合物Bは下式で示される。

## 【0025】



したがって化合物A、化合物Bのいずれも本発明の範囲には含まれない。化合物II、III、VIIは各々上述の一般式II、III、VIIに合致する。

## 【0026】

【表2】

(異なる接着プロモーターを含有するPSAの特徴)

接着プロモーター	剥離強度 (g/in.)	ループタック (g/in <sup>2</sup> )
無し	800	900
化合物A	750-800	900
化合物B	800	750-800
化合物II	950	1150
化合物III	1350	1500
化合物VII	1250	1400

(16)

表 2 に示すように、本発明の化合物 I I、I I I、V I I を含有する P S A は、接着プロモーターを含まないか或いは含んでいても上述の化合物 A、B である P S A に比べて少なくとも剥離強度で 1 8 %、ループタックで 2 7 % 上回る。

## 【0027】

本 P S A 組成物は熱、紫外線照射、電子ビーム (E B) 照射等、適当なエネルギー源へ暴露することによって硬化を達成する。この際 E B 照射を選択するならば P S A 組成物に重合開始剤は不要となるが、U V 照射や熱硬化を選択するならば適当な光開始剤や熱開始剤が必要となる。

本発明への使用に適当な光開始剤としては 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノ-プロパノニル)-9-ブチル-カルバゾール、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチルベンゼンメタアナミニウムクロリド、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル 4-(ジメチルアルニノ)ベンゾエート、2-n-ブトキシエチル 4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートやそれらの化合物がある。

## 【0028】

上記に列挙する光開始剤の中で最も好ましいのは 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン (チバガイギー (Ciba-Geigy) 社より商品名 (ダロカー (D a r o c u r) 1173) や 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-



(17)

1- (4-モルホリノフェニル) -ブタン-1-オン (チバガイギー社より商品名イルガキュア (Irgacure) 369) である。

**【0029】**

熱開始剤としてはペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルエステル、そしてジベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ベンゾイルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエートなどのジアゾ化合物がある。

本発明への使用に適当な酸化防止剤としてはテトラキス [メチレン (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート) メタン] でチバガイギー社より商品名イルガノックス (Irganox) 1010 が出ている。

**【0030】**

重合安定剤は組成物が予定した硬化段階以前に早く重合してしまうのを防ぐために好ましく添加される。メチルエチルヒドロキノン (MEHQ) が安定剤としては適当である。

P S A 組成物は適当な容器に上記列挙の成分を混合して製造する。

調製された組成物は未硬化時液状であり、適当な基材、例えば接着テープやラベル用支持体にスプレー塗り、刷毛塗り、拭き塗り等する。P S A はマスキングテープ、梱包テープ、シーリングテープ、透明テープ、医療用テープ、再剥離型付箋、糊付き封筒、パッケージ、デジタルビデオディスクなどに用いられる。P S A を塗工できる基材は紙、フレキシブル重合性フィルム、硬質プラスチック、金属 (例えば金属ホイルやシート等)、セラミック、ガラス、木等である。

**【0031】**

本発明において P S A 組成物の基材へのコーティング方法は、光開始剤を任意に含有する P S A 組成物を基材表面に塗布した後、照射源へ暴露させて接着性のある乾燥重合フィルムを基材上に形成させて行う。組成物の硬化を開始させるのに適切なエネルギー照射源は広く文献に記載され当業者であれば周知であるが、通常 700 nm 未満の波長を出す各種粒子・非粒子照射源がこれに当たる。殊に有用なのは波長域 180 から 440 nm の化学線、特に本目的用の各種市販の紫外線源例えば低、中、高圧水銀蒸気ランプ、He-Cd レーザー、アルゴンレ

(18)

ーザー、キセノンアーク灯などを使用すれば容易に得られる。通常組成物にはこの波長域に受光感度を持つ光開始剤系が組み込まれており、照射によってフリーラジカル重合の開始を可能にする反応種を形成する。同様にフリーラジカル重合は光開始剤を使用しなくても組成物に電子ビームに照射すれば始まる。150から300 KeVのエネルギーを持つ電子ビームカーテンを発生できる装置ならば特に本目的に合致しその使用は広く文献に報告されている。

### 【0032】

特に好ましい照射源は主として紫外線域の電磁波を出すものである。そのような照射源を使用する場合、重合可能な組成物には特に紫外線照射に感度の高い光開始剤を含有させたい。

組成物の硬化に必要な照射量は照射に対する暴露角度、塗膜されたコーティング厚、コーティング組成物中の重合可能な基の量、またフリーラジカル開始触媒の有無によって当然影響を受ける。たとえどのような組成物であろうと必要な照射量と照射時間の決定には、照射源への暴露によっても硬化しなかった照射感受性の高い $\pi$ 結合の定量実験をするのが最良の方法である。典型的な照射方法は、組成物をその組成物の照射吸収特性（その特性は求められる硬化の度合いや硬化するコーティングの厚み、組成物の重合率に影響を受けるが）に適した速度のコンベアシステムに乗せ波長域20から420 nmの紫外線（例えばフィルタをかけた水銀アーク灯）下に通し直接コーティング表面に照射させるものである。

### 【0033】

得られたPSAコーティングの質は“剥離強度” “クイックスティック” “ローリングボールタック (rolling ball tack)” 及び“剪断粘着”等によって決定する。

剥離強度とは感圧テープを一定の角度及び引張速度でパネルや支持体自身から剥離する際に要する力のことである。剥離強度は感圧テープ委員会PSTC-1試験基準に基づいて計測される。

### 【0034】

クイックスティックとは、感圧テープが接触のみの外圧で瞬時に被着面に接着する特性のことを指す。標準試験PSTC-5に従い、テープの重力のみで貼ら

(19)

れた感圧テープを標準表面から角度  $90^\circ$  で剥離する時の抵抗力をもってクイックスティックを計測する。

ローリングボールタック (rolling ball tack) は標準剥離強度試験だけでは十分にテープの接着力が測れない時、試験 P S T C - 6 に基づいて計測する。

### 【0035】

剪断粘着は標準的な平面に一定の圧力で貼られた感圧テープを被着面と平行な方向に引張剥離するのに要する力のことである。標準試験 P S T C - 7 に基づき剪断粘着は試験パネルから標準面積のテープを標準的負荷をかけて引き剥がすのに要する時間、或いは標準的負荷をかけた状態で試験パネルから所定の時間内にテープが移動した距離でもって計測する。

### 【0036】

以下の実施例は本発明の各種態様を説明することを目的とし、下記比較例 A は本発明の接着プロモーターを含有しない P S A 組成物である。

#### 実施例 1

ウレタンアクリレートオリゴマーの合成

イソシアナート基末端のプレポリマー 0.1 モル及びジブチルスズラウレート 0.1 ml を 500 ml のガラス製ケトルに入れる。反応混合物を  $70^\circ\text{C}$  に熱しエアパージしつつ 200 RPM の回転速度で攪拌しながらジオール溶液 (0.05 モル) を滴下した。2 時間反応させた後、イソシアナート残基の反応を抑えるためにヒドロキシエチルアクリレート (0.1 モル) を添加しケトルの温度を  $77^\circ\text{C}$  にあげた。さらに 2 時間経過後分析用試料を採取し残りをビンに移し暗所で保存した。

### 【0037】

#### 実施例 2

接着プロモーターの合成

ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 61.43 g とメチルエチルヒドロキノン (MEHQ) 0.11 g 及びトリフェニルホスフィン (TPP) 0.375 g を混合した。この混合物に n-オクテニル無水コハク酸 94.50 g を

(20)

10分間かけて滴下しながら88°Cまで昇温し、添加終了後100°Cにまで上げた。全反応工程中、反応混合物にエアパージを実施した。得られた総生成物150.3gの粘度は200cps（ブルックフィールド粘度計、粘度計スピンドル#3）で密度は1.03g/mlだった。

### 【0038】

#### 実施例3

接着プロモーターの合成

ヒドロキシプロピルメタクリレート68.00gをMEHQ0.11g及びTPPO.375gと混合した。この混合物にn-オクテニル無水コハク酸94.50gを10分をかけて滴下しながら温度を88°Cまでに昇温し、添加終了後100°Cにまで上げた。全反応工程中、反応混合物にエアパージを実施した。得られた総生成物161.0gの粘度は300cps（ブルックフィールド粘度計、スピンドル#3）で密度は1.03g/mlだった。

### 【0039】

#### 実施例4

接着プロモーターの合成

ヒドロキシプロピルメタクリレート36gをMEHQ0.072g及びTPPO.26gと混合した。この混合物にn-ドデセニル無水コハク酸66.5gを10分をかけて滴下しつつ温度を88°Cまで昇温し、添加終了後100°Cにまで上げた。全反応工程中、反応混合物にエアパージを実施した。

### 【0040】

#### 実施例5

アジピン酸／ネオペンチルグリコールポリエステルジオール／イソフォロンジイソシアナート／ヒドロキシエチルアクリレート含有するウレタンオリゴマー樹脂を調製した。

フラスコにアジピン酸とネオペンチルグリコールポリエステルジオール入れ、N<sub>2</sub>パージしながら65°Cまで昇温しウレタンオリゴマーを調製した。そしてイソフォロンジイソシアナート（IDPI）を15分間かけて添加した。1時間かけて反応温度を85°Cまで上げた後70°Cに下げ2-ヒドロキシエチルア

(21)

クリレート (HEA) を10分間かけて添加した。さらに1時間45分かけて反応温度を90°Cへ上げた後80°Cまで冷まし反応混合物をフラスコから取り出し保存した。得られた粘着性の樹脂は淡黄色がかった透明でその粘度は64,906 cps (ブルックフィールドDVI II 粘度計#34スピンドル、回転数60°Cで0.5 rpm) だった。樹脂の重量平均分子量 (MW) は15,500で、数平均分子量 (Mn) に対する重量平均分子量の割合 (Mw/Mn) は3.7だった。

## 【0041】

この実施例で得たウレタンオリゴマー樹脂を以後ウレタン樹脂Aと呼ぶ。

実施例6

以下の成分を混合してPSA組成物を調製した。ここで“phr”とは重量部のことで組成物中のポリマーを100重量部とする。上述の化合物Vはブタン二酸のオクテニルモノ {1-メチル-2-[(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル) オキシ]-1-メチル-エチル} エステルである。

## 【0042】

【表3】

成 分	重量部
ウレタン樹脂A (実施例5)	34
反応性希釈剤 (フォトマー8061)	6
接着プロモーター (化合物V)	6
鎖長伸展剤 (PH4003)	23
粘着付与剤 (ノーソレーンS-115)	20
安定剤 (MEHQ)	0.1 phr
酸化防止剤 (イルガノックス1010)	1
光開始剤 (ダロカー1173)	10

このPSA組成物をその後ポリマーフィルムに塗布しF300SDUVバルブを使用して速度25 ft. /minで硬化させPSAテープを製造した。このテープについて標準試験手順PSTC-1によって剥離強度、PSTC-5によってループタック、PSTC-7によって剪断強度を試験した。

(22)

## 【0043】

この硬化PSAは以下の特性を示した。

180° 剥離強度	1370 g/in
ループタック	1420 g/in <sup>2</sup>
剪断	1780 min.

実施例 7

以下の成分を混合してPSA組成物を調製した。

## 【0044】

【表 4】

成分	重量部
ウレタン樹脂A	37
フォトマー8061	6.5
化合物V	6.5
PH4003	24.8
ノーソレーンS-115	21.8
MEHQ	0.1 phr
イルガノックス1010	1.2
ダロカー1173	2.2

この組成物を実施例6と同様の方法でポリマーフィルムに塗布し硬化した後、このPSAテープについても実施例6と同様に試験した。この硬化PSAは以下の特性を示した。

180° 剥離強度	1540 g/in
ループタック	1080 g/in <sup>2</sup>
剪断	>10,000 min.

実施例 8

以下の成分を混合してPSA組成物を調製した。

## 【0045】

【表 5】

(23)

成分	重量部
ウレタン樹脂A	35.5
フォトマー8061	6.3
化合物V	6.3
PH4003	23.8
ノーソレーンS-115	20.8
MEHQ	0.1 phr
イルガノックス1010	1.0
ダロカー1173	6.3

この組成物を実施例6と同様の方法でポリマーフィルムに塗布し硬化した後、このPSAテープについても実施例6と同様に試験した。この硬化PSAは以下の特性を示した。

180° 剥離強度  $1,400 \text{ g/in}$

ループタック  $1,440 \text{ g/in}^2$

剪断  $5,660 \text{ min.}$

#### 比較例A

以下の成分を混合してPSA組成物を調製したが接着プロモーターは含まれない。

【0046】

【表6】

成分	重量部
ウレタン樹脂A	34
フォトマー8061	6
PH4003	29
ノーソレーンS-115	20
MEHQ	0.1 phr
イルガノックス1010	1
ダロカー1173	10

(24)

この組成物を実施例6と同様の方法でポリマーフィルムに塗布し硬化した。この硬化PSAは以下の特性を示した。

180° 剥離強度 742 g/in  
 ループタック 863 g/in<sup>2</sup>  
 剪断 5,000 min

実施例6、7、8と本比較例Aの試験結果を下表7にまとめたが、PSA組成物に本発明の接着プロモーターを混ぜたものは硬化PSAの特性が著しく改善され、特に180° 剥離強度とループタックについては大幅な改善が見られた。

【0047】

【表7】

実施例	剥離強度 (g/in)	ループタック (g/in <sup>2</sup> )	剪断 (min)
6	1,370	1,420	1,780
7	1,540	1,080	>10,000
8	1,400	1,440	5,660
比較例A	742	863	5,000

#### 比較例B

マンコ (Manco) 社製低強度マスキングテープについて上記実施例6の試験手順に従い180° 剥離強度とループタックの試験を行った。このマスキングテープの剥離強度は830 g/in、ループタックは440 g/in<sup>2</sup>だった。

【0048】

#### 比較例C

3M社製高強度梱包テープ商品名スコッチ (Scotch) (商標登録) 3750について上記実施例6の試験手順に従い180° 剥離強度とループタックの試験を行った。この梱包テープの剥離強度は1090 g/in、ループタックは1250 g/in<sup>2</sup>だった。以上から分かるように本発明組成物から製造したPSAの剥離強度とループタックの数値は市販の製品より高かった。

【0049】

上記の説明には具体的数値が多く含まれているが、これらの具体的数値は本発



(25)

明の範囲を制限せず単にそれらの好ましい実施形態の例として解釈され、当業者であれば本明細書添付の請求項の範囲と精神内で可能な変更を多々想起するであろう。

(26)

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/23225																																							
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : C09J 4/02, 4/06; C08L 75/16; C08F 2/48, 2/50; C07C 69/347, 67/08. US CL : 522/42, 96, 182, 183; 526/322; 560/190, 201, 204. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																																									
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 522/42, 96, 182, 183; 526/322; 560/190, 201, 204. Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) US Patents, Derwent, EPO, JPO																																									
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,461,087 A (TAKAHASHI et al) 24 October 1995 (24.10.1995), column 3, lines 51-63, column 4, lines 33-63, column 5, lines 10-49, column 6, lines 49-55, column 7, lines 38-40, Example 1, Example 5 and Table 1.</td> <td>1-4, 15-30</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td>---</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>5-14, 31-40</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 4,611,087 A (YAMASHITA et al) 09 September 1986 (09.09.1986), Abstract, column 1, lines 54-65, column 2, line 13, to column 3, line 17, column 3, line 54, to column 4, line 4, column 4, lines 28-37, Examples 1-4, column 11, lines 3-50, Example 20.</td> <td>1-15, 19, 27-40</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td>---</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15-18, 20-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5,883,147 A (MASUHARA et al) 16 March 1999 (16.03.1999), Abstract, column 6, lines 8-22 and lines 43-61, column 7, lines 5-28, Example 7, Table 1.</td> <td>1-14, 19-23, 27-40</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td>---</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15-18, 24-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 3,770,491 A (SPOOR et al) 06 November 1973 (06.11.1973), Abstract, column 3, line 27, to column 5, line 15, column 5, lines 47-52, column 6, lines 4-7, and Example 8.</td> <td>1-4, 22, 24, 25, 27-30</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td>---</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>5-21, 23, 26, 31-40</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,461,087 A (TAKAHASHI et al) 24 October 1995 (24.10.1995), column 3, lines 51-63, column 4, lines 33-63, column 5, lines 10-49, column 6, lines 49-55, column 7, lines 38-40, Example 1, Example 5 and Table 1.	1-4, 15-30	---		---	Y		5-14, 31-40	X	US 4,611,087 A (YAMASHITA et al) 09 September 1986 (09.09.1986), Abstract, column 1, lines 54-65, column 2, line 13, to column 3, line 17, column 3, line 54, to column 4, line 4, column 4, lines 28-37, Examples 1-4, column 11, lines 3-50, Example 20.	1-15, 19, 27-40	---		---	Y		15-18, 20-26	X	US 5,883,147 A (MASUHARA et al) 16 March 1999 (16.03.1999), Abstract, column 6, lines 8-22 and lines 43-61, column 7, lines 5-28, Example 7, Table 1.	1-14, 19-23, 27-40	---		---	Y		15-18, 24-26	X	US 3,770,491 A (SPOOR et al) 06 November 1973 (06.11.1973), Abstract, column 3, line 27, to column 5, line 15, column 5, lines 47-52, column 6, lines 4-7, and Example 8.	1-4, 22, 24, 25, 27-30	---		---	Y		5-21, 23, 26, 31-40
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																							
X	US 5,461,087 A (TAKAHASHI et al) 24 October 1995 (24.10.1995), column 3, lines 51-63, column 4, lines 33-63, column 5, lines 10-49, column 6, lines 49-55, column 7, lines 38-40, Example 1, Example 5 and Table 1.	1-4, 15-30																																							
---		---																																							
Y		5-14, 31-40																																							
X	US 4,611,087 A (YAMASHITA et al) 09 September 1986 (09.09.1986), Abstract, column 1, lines 54-65, column 2, line 13, to column 3, line 17, column 3, line 54, to column 4, line 4, column 4, lines 28-37, Examples 1-4, column 11, lines 3-50, Example 20.	1-15, 19, 27-40																																							
---		---																																							
Y		15-18, 20-26																																							
X	US 5,883,147 A (MASUHARA et al) 16 March 1999 (16.03.1999), Abstract, column 6, lines 8-22 and lines 43-61, column 7, lines 5-28, Example 7, Table 1.	1-14, 19-23, 27-40																																							
---		---																																							
Y		15-18, 24-26																																							
X	US 3,770,491 A (SPOOR et al) 06 November 1973 (06.11.1973), Abstract, column 3, line 27, to column 5, line 15, column 5, lines 47-52, column 6, lines 4-7, and Example 8.	1-4, 22, 24, 25, 27-30																																							
---		---																																							
Y		5-21, 23, 26, 31-40																																							
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th>* Special categories of cited documents:</th> <th>"T"</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"A" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			* Special categories of cited documents:	"T"	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"A" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																												
* Special categories of cited documents:	"T"																																								
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																																								
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																																								
"L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																																								
"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"A" document member of the same patent family																																								
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																																									
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report 04 JAN 2001																																							
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Susan W Berman Telephone No. 703 308 0661 DEBORAH THOMAS PARALEGAL SPECIALIST																																							

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

(27)

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 マルズキ, アリフィン  
 アメリカ合衆国, ペンシルヴァニア州  
 19013, チェスター, アパート 2, 839 イースト フォーティーンズ ストリート

(72) 発明者 ナラヤン, ラメシュ  
 アメリカ合衆国, ペンシルヴァニア州  
 19044, ホースハム, # 5 ビー, 310 ソーミル レーン

F ターム(参考) 4H006 AA03 AB46 BS10  
 4J004 AA01 AA14 AB01 AB06 CA07  
 CA08 CB02  
 4J027 AG03 AG04 AG07 AG09 BA03  
 BA07 CC03 CD09  
 4J040 BA192 BA202 FA132 FA291  
 JB08 JB09 KA13 KA26

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成19年10月4日(2007.10.4)

【公表番号】特表2003-508578(P2003-508578A)  
 【公表日】平成15年3月4日(2003.3.4)  
 【出願番号】特願2001-520795(P2001-520795)  
 【国際特許分類】

C O 8 F 290/00 (2006.01)  
 C O 7 C 69/54 (2006.01)  
 C O 9 J 4/00 (2006.01)  
 C O 9 J 7/02 (2006.01)  
 C O 9 J 175/14 (2006.01)

【F I】

C O 8 F 290/00  
 C O 7 C 69/54 Z  
 C O 9 J 4/00  
 C O 9 J 7/02 Z  
 C O 9 J 175/14

【手続補正書】  
 【提出日】平成19年8月1日(2007.8.1)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 不飽和オリゴマー液体樹脂と

b) 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6$   
 $(-\text{CR}^7\text{R}^8)_n-\text{COOH}$

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数2から6の置換又は非置換アルキレン基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、それぞれ、水素原子及び炭素数1から20の直鎖又は分枝鎖の飽和もしくは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は脂肪族多環式基からなる群から選択され、ただし、少なくとも  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  の基の1つは水素原子以外であり、かつ  $n$  は0又は1である。)

で示される粘着促進剤と、

天然テルペン類、合成テルペン類、フェノール型テルペン類、トール油、ガムロジン、ウッドロジン、ロジンのグリセロールエステル、ロジンのペンタエリスリトールエステル、ポリビニルシクロヘキサノール、ポリ(トープチルスチレン)からなる群から選択される粘着付与剤を含むエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物。

【請求項2】

$\text{R}^1$  がメチル基である請求項1の組成物。

【請求項3】

$\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  である請求項1の組成物。

【請求項4】

$\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  である請求項1の組成物。

【請求項5】

a) 不飽和オリゴマー液体樹脂と

b) 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6$   
 $(-\text{CR}^7\text{R}^8)_n-\text{COOH}$

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数2から6の置換又は非置換アルキレン基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、それぞれ、水素原子及び炭素数1から20の直鎖又は分枝鎖の飽和もしくは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は脂肪族多環式基からなる群から選択され、ただし、少なくとも  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  の基の1つは  $-\text{C}_8\text{H}_{15}$  であり、かつ  $n$  は0又は1である。)

で示される粘着促進剤とを含むエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物。

【請求項6】

$\text{R}^1$  が水素原子、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  である請求項5の組成物。

【請求項7】

$\text{R}^1$  が水素原子、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  である請求項5の組成物。

【請求項8】

$\text{R}^1$  がメチル基、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  である請求項5の組成物。

【請求項9】

$\text{R}^1$  がメチル基、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  である請求項5の組成物。

【請求項10】

a) 不飽和オリゴマー液体樹脂と

b) 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6$   
 $(-\text{CR}^7\text{R}^8)_n-\text{COOH}$

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数2から6の置換又は非置換アルキレン基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、それぞれ、水素原子及び炭素数1から20の直鎖又は分枝鎖の飽和もしくは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は脂肪族多環式基からなる群から選択され、ただし、少なくとも  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  の基の1つは  $-\text{C}_{12}\text{H}_{23}$  であり、かつ  $n$  は0又は1である。)

で示される粘着促進剤とを含むエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物。

【請求項11】

$\text{R}^1$  が水素原子、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  である請求項10の組成物。

【請求項12】

$\text{R}^1$  が水素原子、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  である請求項10の組成物。

【請求項13】

$\text{R}^1$  がメチル基、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  である請求項10の組成物。

【請求項14】

$\text{R}^1$  がメチル基、 $\text{R}^2$  が  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$  である請求項10の組成物。

【請求項15】

a) 不飽和オリゴマー液体樹脂と

b) 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6$   
 $(-\text{CR}^7\text{R}^8)_n-\text{COOH}$

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数2から6の置換又は非置換アルキレン基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、それぞれ、水素原子及び炭素数1から20の直鎖又は分枝鎖の飽和もしくは不飽和脂肪族、環状脂肪族又は脂肪族多環式基からなる群から選択され、ただし、少なくとも  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  の基の1つは水素原子以外であり、かつ  $n$  は0又は1である。)

で示される粘着促進剤と、

炭化水素樹脂からなる粘着付与剤とを含むエネルギー線硬化型ポリマー形成組成物。

【請求項16】

不飽和オリゴマー液体樹脂が二官能性芳香族ウレタンアクリレートである請求項1～15のいずれか1つの組成物。

【請求項17】

さらに重合開始剤を含む請求項1～16のいずれか1つの組成物。

## 【請求項18】

重合開始剤が2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノ-プロパノニル)-9-ブチル-カルバゾール、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチルベンゼンメタアナミニウムクロリド、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、2-n-ブトキシエチル4-(ジメチルアミノ)ベンゾエートそしてそれらの化合物からなる群から選択される光開始剤であることを特徴とする請求項17の組成物。

## 【請求項19】

重合開始剤が2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オンからなる群から選択される光開始剤である請求項18の組成物。